



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-321379

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl.

H01L 35/34

H01L 35/32

(21)Application number : 06-109919

(71)Applicant : KOMATSU ELECTRON KK

(22)Date of filing : 24.05.1994

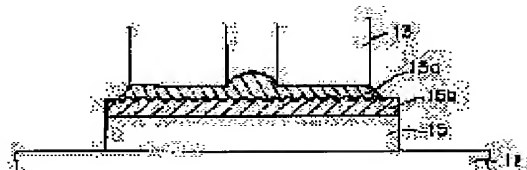
(72)Inventor : YAMANASHI MASATAKA
KOBAYASHI YASUTADA

(54) MANUFACTURE OF THERMO-DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermo-device having a high reliability by making it possible to easily form a greatly thick solder layer compared to a conventional one and improving the durability against thermal stress.

CONSTITUTION: A first and a second solder layer 16a and 16b having different melting temperature respectively are formed as contact electrodes between a thermoelectric semiconductor 13 and an electrode 15 and, in the connection between the thermoelectric semiconductor and the electrode, connection is made by pressuring at a temperature which melts only the first or second solder layer, thereby not melting the other one.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3443793

[Date of registration] 27.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-321379

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 35/34

35/32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109919

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(71) 出願人 590000835

小松エレクトロニクス株式会社

神奈川県平塚市四之宮2597番地

(72) 発明者 山梨 正孝

神奈川県平塚市四之宮2597番地 小松エレクトロニクス株式会社内

(72) 発明者 木林 靖忠

神奈川県平塚市四之宮2597番地 小松エレクトロニクス株式会社内

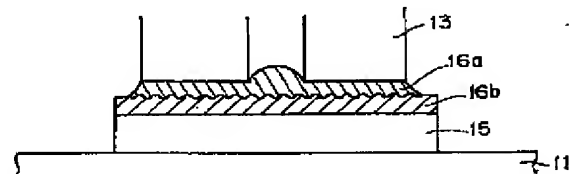
(74) 代理人 弁理士 木村 高久

(54) 【発明の名称】 熱電装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 半田層を従来に比べ大幅に厚く形成することが容易に可能であり、熱応力に対する耐久性の向上をはかり、信頼性の高い熱電装置を提供する。

【構成】 本発明の第1の特徴は、熱電半導体13と電極15とに、接触電極としてそれぞれ溶融温度の異なる第1および第2の半田層16a、16bを形成しておく、熱電半導体と電極との接続に際し、第1および第2の半田層の一方が溶融し、他方は溶融しない温度で加圧し接合するようにしたことにある。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ペルチェ効果を有する半導体材料からなる熱電素子本体を形成する工程と、
この熱電素子本体の両端に相対向して第 1 の半田層を形成する第 1 の半田層形成工程と、
前記熱電素子本体を接合すべき電極表面に、前記第 1 の半田層とは融点の異なる第 2 の半田層を形成する工程と、

前記熱電素子本体と電極とを、前記第 1 または第 2 の半田層の一方が溶融し、他方は溶融しない温度で加圧し接合する接合工程とを含む熱電装置の製造方法。

【請求項 2】 ペルチェ効果を有する半導体材料からなる熱電素子本体を、n 型および p 型のうち一方の熱電素子本体が他方の熱電素子本体よりも厚くなるように形成する工程と、

前記熱電素子本体の両端に、相対向して両者の全長が等しくなるように膜厚の異なる第 1 の半田層を形成する第 1 の半田層形成工程と、

熱交換基板上に電極を形成しさらにこの電極表面に前記第 1 の半田層よりも融点の低い材料からなる第 2 の半田層を形成する第 2 の半田層形成工程と、

前記第 1 の半田層の融点よりも融点が低く前記第 2 の半田層の融点よりも高い温度で加圧し接合することにより素子全体としての厚さが n 型熱電素子と p 型熱電素子とで互いに等しくなるようにする接合工程とを含む熱電装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱電装置の製造方法に係り、特に熱電素子本体と電極との接合構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 p 型半導体と n 型半導体とを、金属電極を介して接合して p n 素子対を形成し、この接合部を流れる電流の方向によって一方の端部が発熱せしめられると共に他方の端部が冷却せしめられるいわゆるペルチェ効果を利用した熱電素子は、小型で構造が簡単なことから、携帯用クーラ等いろいろなデバイスにおいて幅広い利用が期待されている。

【0003】 従来このような熱電素子は、図 9 に示すように、例えば Bi-Te 系熱電半導体 103 の両端に形成されたニッケルめっき層 106a と半田めっき層 106b との 2 層構造の接触電極 106 を、アルミナセラミックなどの絶縁性基板からなる熱交換基板 101 上に形成された銅電極 105 に、固着することによって形成されていた。この場合、通常、接触電極 106 は極めて薄く形成されるが、薄く形成されると、熱電半導体 103 と熱交換基板 101 との間の熱膨張率の差に起因して発生する応力が、薄い半田層 106b のクリープ変形によっては緩和されにくく、大きな温度サイクルに対する耐

久性に劣るという問題があった。

【0004】 一般に、半田層は室温付近でもクリープ変形するため、熱電素子に加わる熱応力を緩和する重要な要素となっている。

【0005】 しかしながら、厚過ぎると、高温時にはクリープ変形が大きく、レーザ光学部品等に使用する場合光軸のズレが問題となるため、耐クリープ性を良好にするためには半田層は薄い方がよい。このような技術背景から、用途に応じて半田層の厚さを変えることのできる技術が望まれていた。

【0006】 ところで、前述した熱電素子を多数個集めて形成したサーモジュールは、例えば、図 10 に示すように、アルミナセラミックス基板等の熱伝導性の良好な絶縁性基板からなる第 1 および第 2 の熱交換基板 111、112 間にこれに対して良好な熱接触性をもつように多数個の p n 素子対 113 が挟持せしめられると共に、各素子対 113 間を夫々第 1 および第 2 の電極 114、115 によって直列接続せしめられて構成されている。

【0007】 そして、この第 1 および第 2 の電極 114、115 は大電流にも耐え得るように通常銅板からなり、熱交換基板 111、112 表面に形成された導電体層パターン上に半田層 116b を介して固着されている。

【0008】 更にこの第 1 および第 2 の電極上には、半田層 116b およびニッケル層 116a を介して p 型熱電素子 113a 又は n 型熱電素子 113b が交互に夫々 1 対ずつ固着せしめられ、p n 素子対 113 を構成すると共に各素子対間は直列接続されている。

【0009】 ここで p 型熱電素子 113a と n 型熱電素子 113b は、熱起電力、電気抵抗等の特性が異なるため、大きさを変化させる必要がある場合があるが、実装の困難性から通常は、p 型、n 型ともに同一形状の熱電素子を用いていた。

【0010】 しかしながら特性の異なる p 型および n 型の熱電素子を同一形状にした場合、p 型熱電素子 113a と n 型熱電素子 113b とで電気的なマッチング（相性）の最適化をとることができず、熱電モジュールとしての性能が低下するという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 ところで従来の方法によれば、熱電素子の半田層の厚さは、溶融半田の表面張力と、組み立て時の荷重の 2 つによって決まり、従来は 2~15 μm であった。しかしながら従来の方法では熱電装置においても熱電モジュールにおいても、熱交換基板材料あるいは電極と、熱電半導体本体との熱膨張係数の差に起因する応力集中により、低温側と高温側の温度差が大きくなったり、温度変化が大きくなるに従い、熱電半導体が破損したり、脱落したりするという問題があった。

【0012】また熱電装置では、p型熱電素子113aとn型熱電素子113bは、熱起電力、電気抵抗等の特性が異なるため、大きさを変化させる必要がある場合があるが、実装の困難性から通常は同一形状の熱電素子を用いており、形状が同一であると、p型熱電素子113aとn型熱電素子113bとで電気的なマッチングの最適化ができず、熱電モジュールの性能が低下するという問題があった。

【0013】本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、半田層を従来に比べ大幅に厚く形成することが容易に可能であり、熱応力に対する耐久性の向上をはかり、信頼性の高い熱電装置を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで本発明の第1の特徴は、熱電半導体と電極との両方に接触電極としてそれぞれ溶融温度の異なる第1および第2の半田層を形成しておき、熱電半導体と電極との接続に際し、第1および第2の半田層の一方が溶融し、他方は溶融しない温度で加圧し接合するようにしたことにある。

【0015】また本発明の第2の特徴は、熱交換基板上に電極を介してn型熱電素子とp型熱電素子からなり、n型およびp型のうち一方の熱電素子本体が他方の熱電素子本体よりも厚く形成された少なくとも1対の熱電素子を配設した熱電装置の製造方法において、前記n型熱電素子とp型熱電素子の両端に互いに異なる厚さとなるように第1の半田層を形成すると共に、電極に第2の半田層をあらかじめ形成しておき、接合に際しては、第2の半田層が溶融し、第1の半田層は溶融しない温度で加圧し接合するようにし、前記n型熱電素子とp型熱電素子とで半田層の厚さが異なるようにし、かつ素子全体としての厚さがn型熱電素子とp型熱電素子とで互いに等しくなるように調整している。

【0016】なお、半田層の材料としては、二種類の半田が溶け合うことによって、低い方の融点の半田層よりも融点が低下しないような半田組成の組み合わせであることが必要であり、例えばPbSn/SnSb（但しSnのみだと低温脆性のおそれがあり、Sb \geq 0.2%が望ましい）、PbSn/PbSn, InPb/InPbなどが望ましい。

【0017】

【作用】上記第1の構成によれば、熱電素子本体および電極の両方にそれぞれ融点の異なる第1および第2の半田層を形成しておき、加圧成型するようにしているため、半田層を従来に比べ厚く形成することができ、熱応力に対して耐久性に優れた熱電装置を得ることができる。

【0018】また第2の構成によれば、半田層の厚さを容易に調整することができるため、p型熱電素子とn型熱電素子とで厚さの異なる場合にも半田層を調整することにより、極めて容易に、信頼性の高い熱電装置を提供

することが可能となる。すなわち、p型熱電素子本体とn型熱電素子本体とを同一断面で異なる長さとなるように設計することができ、電気的特性がそれぞれ異なる場合でも最適設計を行うことができ、しかも機械的組み立てが容易である。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ詳細に説明する。

【0020】実施例1

この熱電素子は、図1に部分拡大断面図を示すように、熱電半導体13と銅電極15との両方にそれぞれ融点183℃、膜厚30 μ mのPbSn共晶系半田からなる第1の半田めっき層16aと、融点230℃、膜厚20 μ mのSnSb系半田からなる第2の半田めっき層16bとを形成しておき、これらを225℃に加熱し、接合したもので、結果として膜厚約20 μ mのSnSb層と、膜厚約5 μ mのPbSn層とからなり、2種の半田の境界面に若干の拡散層を有する接合部を形成したものである。

【0021】すなわち、製造に際してはまず、図2(a)に示すように、Bi-Te系熱電半導体13の両端にめっき法によって、融点183℃、膜厚30 μ mのPbSn共晶系半田からなる第1の半田めっき層16aを形成する。

【0022】次いで、図2(b)に示すように、アルミナセラミックなどの絶縁性基板からなる熱交換基板11上に形成された銅電極15上に、めっき法で、融点230℃、膜厚20 μ mのSnSb系半田からなる第2の半田めっき層16bを形成する。そして、図2(c)に示すように、フラックスを用いて熱板上で225℃に加熱し、接合する。このようにして形成された熱電素子は、膜厚約20 μ mのSnSb層と、膜厚約5 μ mのPbSn層とからなり、2種の半田の境界面に若干の拡散層を有する接合部を形成している。

【0023】かかる構成によれば、計25 μ mの厚い半田層によって、応力集中が緩和され、かつSnSb系半田からなる第2の半田めっき層16bは溶融されることなくその膜厚を維持し接合されるため、半田層の厚さの均一性が高く、接続の信頼性が高い。したがって温度サイクルに対する耐久性も増大し、そのばらつきも小さくなる。

【0024】次に、半田層の厚さと寿命サイクルとの関係を測定した結果を図3に示す。ここでは図1に示した熱電素子を44対接続して形成した第1段熱電モジュールと23対接続して形成した第2段熱電モジュールとを積層して2段モジュールを作製し、ホット面のサイズ10 \times 13mm、コールド面のサイズ7 \times 10mmとして最大電流値1.2A、パワーサイクルを1.5分オン 4.5分オフとして最大温度差70℃ \sim 5℃としホット面温度を27℃として、乾燥空気中で、半田層の厚さと、 Δ

R=10%となるまでの寿命サイクルとの関係を測定した。ここで半田層はめっき法にて形成し、素子側を37 Pb 63 Sn半田、基板側を95 Sn 5 Sb (20 μ m以上のもの)で構成した。この図から明らかなように、半田層が20 μ mを越えると大幅に寿命が長くなること
10
がわかる。このように本発明の方法によれば、半田層を容易に厚く形成することができるため、接合部の劣化が進みにくく、信頼性の高いものとなる。

【0025】次に、半田層の厚さと、抵抗変化率との関係を測定した結果を図4に示す。測定時点は、A：組立
10
て時真空中で110℃48時間の熱処理を行ったとき、B：この後-55/+105℃で30サイクルをかけた後、B：最大電流1.2A、1.5分オン 4.5分オフ1のパワーサイクルを12時間、最大温度差70℃ \sim 5℃とした。ここで曲線aは素子側のみ37 Pb 63 Sn (融点183℃)を2 μ mめっきして接合したとき、
20
曲線bは素子側に37 Pb 63 Snを20 μ m、基板側に95 Sn 5 Sbを20 μ mめっきして接合したとき、
曲線cは素子側に37 Pb 63 Snを30 μ m、基板側に95 Sn 5 Sbを35 μ mめっきして接合したときの変
化率を測定した結果である。この結果から20 μ m以上の半田層のものは従来の1種の薄い半田層で接合した
ときに比べ、著しく変化率が向上していることがわか
る。

【0026】実施例2

この熱電素子は、図5に示すように、熱電半導体13に
融点183℃、膜厚30 μ mのPb Sn共晶系半田からなる第1の半田めっき層16aを形成するとともに、銅
電極15に融点230 \sim 290℃、膜厚20 μ mの85
Pb 15 Sn半田からなる第2の半田めっき層26bを
30
形成しておき、これらを225℃に加熱し、接合した
もので、結果として膜厚約20 μ mの85 Pb 15 Sn層と、膜厚約5 μ mのPb Sn層とからなり、2種の半田
の境界面に若干の拡散層を有する接合部を形成した
ものである。

【0027】すなわち、製造に際してはまず、前記実施
例1と同様に、Bi-Te系熱電半導体13の両端にめ
っき法によって、融点183℃、膜厚30 μ mのPb Sn
共晶系半田からなる第1の半田めっき層16aを形成
する。

【0028】次いで、アルミナセラミックなどの絶縁性
基板からなる熱交換基板11上に形成された銅電極15
上に、めっき法で、融点230 \sim 290℃、膜厚20 μ
mの85 Pb 15 Sn系半田からなる第2の半田めっき
層26bを形成する。

【0029】そして、フラックスを用いて熱板上で22
5℃に加熱し、接合する。このようにして形成された熱
電素子は、膜厚約20 μ mの85 Pb 15 Sn層と、膜
厚約5 μ mのPb Sn層とからなり、2種の半田の境界
面に若干の拡散層を有する接合部を形成している。

【0030】かかる構成によれば、計25 μ mの厚い半
田層によって、応力集中が緩和され、かつ85 Pb 15
Snからなる第2の半田めっき層は溶融されることなく
その膜厚を維持し接合されるため、半田層の厚さの均一
性が高く、接続の信頼性が高い。したがって温度サイ
クルに対する耐久性も増大する。

【0031】実施例3

この熱電素子は、図6に示すように、実施例1と半田層
を逆に形成したもので、熱電半導体13に融点230
℃、膜厚20 μ mのSn Sb系半田からなる第2の半田
めっき層16bを形成するとともに、銅電極15に融点
183℃、膜厚30 μ mのPb Sn共晶系半田からなる
第1の半田めっき層16aを形成しておき、これらを2
25℃に加熱し、接合したもので、結果として膜厚約2
0 μ mのSn Sb層と、膜厚約5 μ mのPb Sn層とから
なり、2種の半田の境界面に若干の拡散層を有する接
合部を形成したものである。

【0032】すなわち、製造に際しては実施例1および
2と同様に、Bi-Te系熱電半導体13の両端にめ
っき法によって、融点230℃、膜厚20 μ mのSn Pb
半田からなる第2の半田めっき層16bを形成する。

【0033】次いで、アルミナセラミックなどの絶縁性
基板からなる熱交換基板11上に形成された銅電極15
上に、めっき法で、融点185℃、膜厚30 μ mのPb
Sn共晶系半田からなる第1の半田めっき層16aを形
成する。

【0034】そして、フラックスを用いて熱板上で22
5℃に加熱し、接合する。このようにして形成された熱
電素子は、膜厚約20 μ mのSn Sb層と、膜厚約5 μ
mのPb Sn層とからなり、2種の半田の境界面に若干
の拡散層を有する接合部を形成している。

【0035】かかる構成によれば、計25 μ mの厚い半
田層によって、応力集中が緩和され、かつSn Sb系半
田からなる第2の半田めっき層16bは溶融されること
なくその膜厚を維持し接合されるため、半田層の厚さの
均一性が高く、接続の信頼性が高い。したがって温度サ
イクルに対する耐久性も増大する。

【0036】実施例4

この熱電装置は、図7に示すように、このp型熱電素子
とn型熱電素子とで断面積は同一にしてp型熱電半導体
33aをn型熱電半導体33bよりも薄くし、この差を
接触電極を構成するSn Sb半田めっき層37a、37
bの厚さを調整することにより補償し、全長の等しい熱
電素子対を形成し、電極上に形成する半田層38を融点
の低い材料で形成し、電極側の半田層のみを溶融せしめ
て接合したことを特徴とする。

【0037】すなわち、図8(a)に示すように、p型
(Bi-Te系)熱電半導体33aをn型(Bi-Te
系)熱電半導体33bよりも薄く、所望の大きさに成型
した後、融点230℃のSn Sb半田めっき層37a、

37bをそれぞれ膜厚 $50\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ となるように両端に接触電極として第2の半田層を形成する。

【0038】そしてさらに図8(b)に示すように、アルミナセラミックなどの絶縁性基板からなる熱交換基板31、32上に形成された銅電極35の表面に膜厚 $30\mu\text{m}$ のPbSn共晶系半田層38をめっき法により形成する。

【0039】この状態で、図8(c)に示すように、フラックスを用いて熱板上で 225°C に加熱し、接合する。このようにして形成された熱電装置は、それぞれ膜厚約 $50\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ のSnSb層と、膜厚約 $5\mu\text{m}$ のPbSn層とからなり、2種の半田の境界面に若干の拡散層を有する接合部を形成している。

【0040】ここでp型熱電素子33aの両端に形成されるSnSb半田層37aはn型熱電素子33bの両端に形成されるSnSb半田層37bよりも、p型熱電半導体33aとp型熱電半導体33bとの厚さの差の2分の1だけ厚く形成され、接合に際しても溶融するのは電極側にめっきされたPbSn共晶系半田からなる第1の半田層38であるため、これらSnSb半田層37aおよび37bは、両素子が熱交換基板31、32に良好に接続せしめられている。

【0041】かかる構成によれば、p型熱電素子本体とn型熱電素子本体とを同一断面で異なる長さとなるように設計することができ、電気的特性がそれぞれ異なる場合でも最適設計を行うことができ、最大電流値を等しくすることができる。さらにまた機械的組み立てが容易である。

【0042】なお半田層の材質は、前記実施例に限定されことなく、適宜変更可能である。また、半田層の形成方法としてはめっき法に限定されことなくプラズマ溶射法あるいは真空蒸着法等他の方法を用いても良い。

【0043】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、温度サイクルに対する耐久性が向上し、組み立てが*

*容易で設計の自由度の高い熱電素子および熱電装置を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例の熱電素子を示す図

【図2】本発明の第1の実施例の熱電素子の製造工程を示す図

【図3】半田層の厚さと寿命との関係を測定した結果を示す図

【図4】半田層の厚さを変化したときの温度サイクルと内部抵抗変化率との関係を示す図

【図5】本発明の第2の実施例の熱電装置を示す図

【図6】本発明の第3の実施例の熱電装置を示す図

【図7】本発明の第4の実施例の熱電素子を示す図

【図8】本発明の第4の実施例の熱電素子の製造工程を示す図

【図9】従来例の熱電素子を示す図

【図10】従来例の熱電装置を示す図

【符号の説明】

13 熱電半導体

15 銅電極

16a 第1の半田めっき層16aと、融点 230°C 、膜厚 $20\mu\text{m}$ のSnSb系半田からなる第2の半田めっき層16b

1 熱交換基板

31、32…熱交換基板

33a p型Bi-Te熱電半導体

33b n型Bi-Te熱電半導体

35 電極

37a SnSb半田めっき層

37b SnSb半田めっき層

38 PbSn共晶系半田めっき層

111、112 熱交換基板

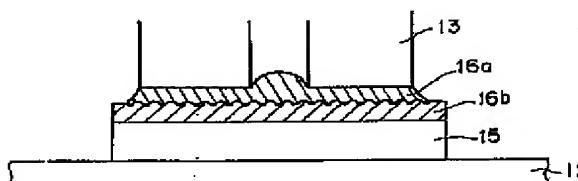
113a p型熱電素子

113b n型熱電素子

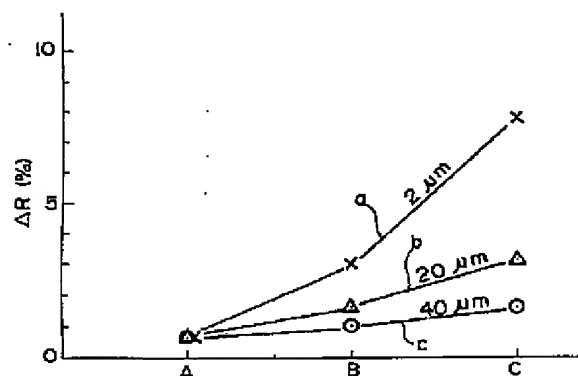
114、115 第1および第2の電極

116a、b 半田層

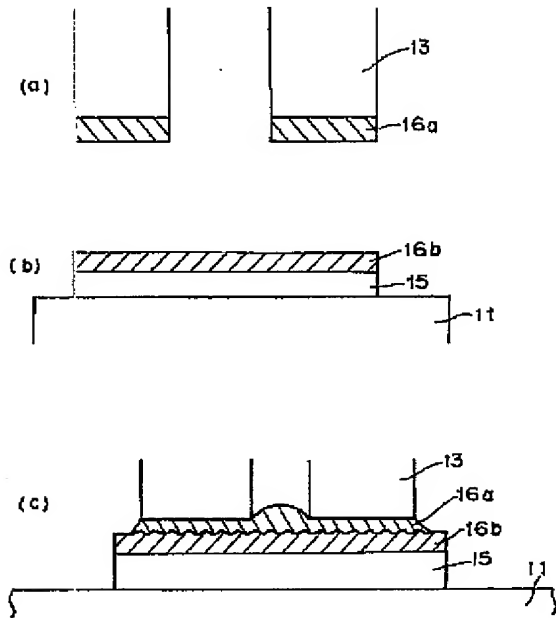
【図1】



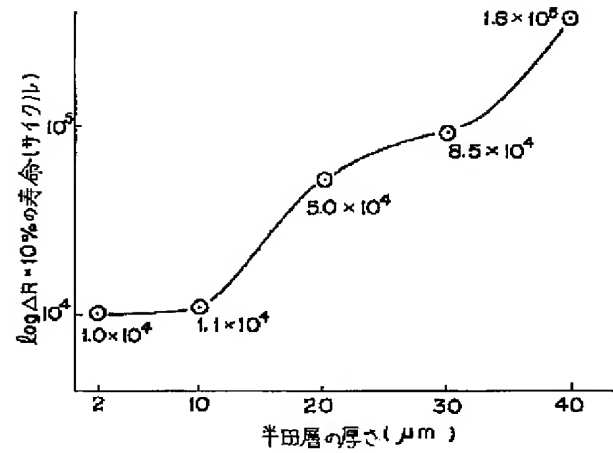
【図3】



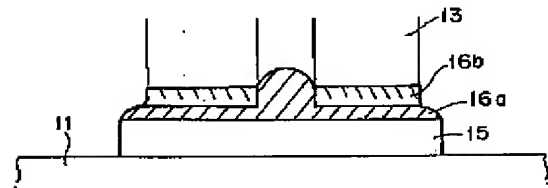
【図2】



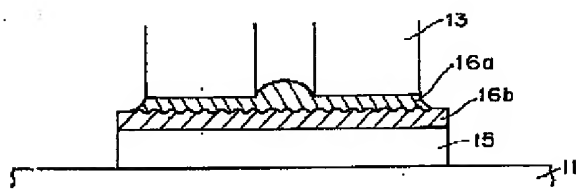
【図4】



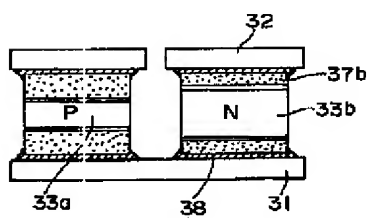
【図6】



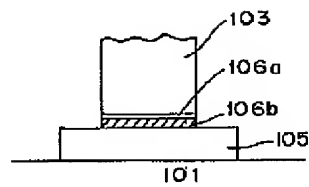
【図5】



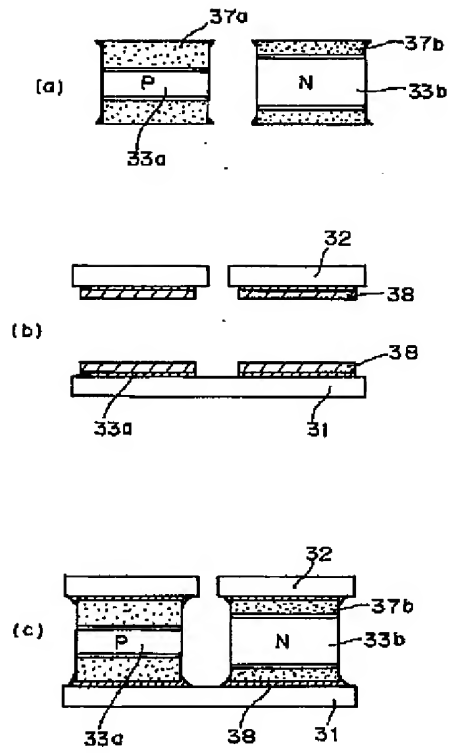
【図7】



【図9】



【図8】



【図10】

